



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0134321
(43) 공개일자 2014년11월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) B01D 53/40 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7028336
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년10월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/030780
- (87) 국제공개번호 WO 2013/138437
국제공개일자 2013년09월19일
- (30) 우선권주장
13/793,410 2013년03월11일 미국(US)
61/610,727 2012년03월14일 미국(US)

- (71) 출원인
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어넬데일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545
- (72) 발명자
페디치 로버트 비
미국 뉴저지주 07853 롱 밸리 드레이크스타운 로드 208
코르투노브 파벨
미국 뉴저지주 08822 플레밍톤 브로드 스트리트
155 아파트먼트 25
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

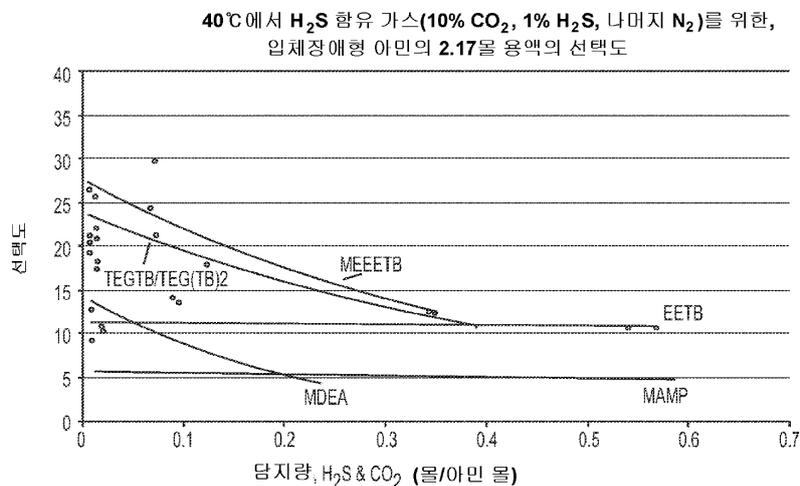
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **선택적 산 가스 분리를 위한 아민 처리 방법**

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소뿐만 아니라 다른 산성 가스를 함유하는 가스 혼합물로부터의 황화 수소의 선택적 분리를 위한 방법으로서, 알파 3급 탄소 원자에 의해 입체장애된 2급 질소 원자를 함유하는 에터 및 아미노 알콜에 기초한 심한 입체장애형 아미노 알콜 흡수제를 사용하는 방법에 관한 것이다. 바람직한 흡수제는, 2-(N-메틸아미노)-2-메틸프로판-1-올, (2-(N-에틸아미노))-2-메틸프로판-1-올, (2-(N-아이소프로필아미노))-2-메틸프로판-1-올, SBAE(2-(N-2급-부틸아미노)-2-메틸프로판-1-올) 및 (2-(N-t-부틸아미노)-2-메틸프로판-1-올)을 포함한다.

대표도



(72) 발명자

시스킨 마이클

미국 뉴저지주 07090 웨스트필드 사우스 스키치 폴
레인즈 애비뉴 209

토만 한스

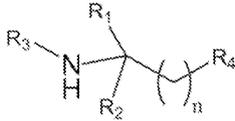
미국 뉴저지주 07921 베드민스터 게이트하우스 로
드 26

특허청구의 범위

청구항 1

H₂S 및 CO₂를 함유하는 산 가스 혼합물을 하기 화학식 1의 화합물과 접촉하는 단계를 포함하는, H₂S 및 CO₂를 함유하는 산 가스 혼합물로부터의 H₂S의 선택적 분리 방법:

화학식 1



상기 식에서,

R₃은 C₁-C₄ 알킬 기이고;

R₁ 및 R₂는 각각 C₁-C₄ 알킬 기이고;

R₄는 OH 또는 OR₅이고;

R₅는 -CH₂-CR₁R₂-NHR₃이고;

n은 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R₃이 CH₃인, 분리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

R₁ 및 R₂가 각각 CH₃ 또는 C₂H₅인, 분리 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

R₁, R₂ 및 R₃ 중 하나 이상이 3급 알킬 기인, 분리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

R₃이 3급 알킬 기인, 분리 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

R₃이 3급 부틸인, 분리 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₄가 OH인, 분리 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
n이 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수인, 분리 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
R₃이 CH₃이고, R₁ 및 R₂가 CH₃ 또는 C₂H₅이고, R₄가 OH이고, n이 1인, 분리 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
화합물이 2-(N-메틸아미노)-2-메틸 프로판-1-올인, 분리 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 화합물의 수용액과 접촉하는, 분리 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 화합물의 비-수성 용액과 접촉하는, 분리 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 화합물로 그래프팅되거나 함침된 고체와 접촉하는, 분리 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 10분 미만의 접촉 시간 동안 화합물과 접촉하는, 분리 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 1분 미만의 접촉 시간 동안 화합물과 접촉하는, 분리 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 10초 미만의 접촉 시간 동안 화합물과 접촉하는, 분리 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
산 가스 혼합물이 5초 미만의 접촉 시간 동안 화합물과 접촉하는, 분리 방법.

명세서

기술분야

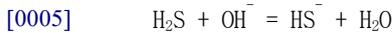
[0001] 본 발명은, 산성 및 비-산성 성분들을 함유하는 혼합된 가스 스트림으로부터의 산성 가스의 흡수에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산성 가스, 예를 들어 CO₂, H₂S, CS₂, HCN, COS 및 C₁-C₄ 탄화수소의 황 유도체를 함유하는 가스 및 액체를, 아민 용액으로 처리하여, 이러한 산성 가스를 제거하는 것은 확실히 자리잡았을 뿐만 아니라 산업적인 공정, 예를 들어 엑손모빌(ExxonMobil)의 플렉스소브(FLEXSORB, 상표) 공정 및 셸(Shell)의 스코트(SCOT, 상표) 공정에서의 용도를 발견하였다. 이러한거나 다른 처리 방법은, 산 가스 농축, 테일 가스 클린업 및 다른 산성 성분들을 함유하는 가스 혼합물로부터의 황화 수소의 선택적 및 가역적 분리가 요구되는 다른 공정에서 폭넓게 사용되어 왔다. 아민 흡수제는 흡수제 타워에서 아민을 함유하는 수용액 형태의 액체 또는 산성 가스와 접촉하되, 수성 아민 용액은 산성 유체에 역류 방향으로 통과한다. 일반적인 아민 수착제에는 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 메틸디에탄올아민 (MDEA), 다이아이소프로필아민(DIPA), 또는 하이드록시에톡시에틸아민(DGA)을 포함한다. 수착된 산 가스를 함유하는 액체 아민 스트림은 전형적으로, 개별적인 타워에서 수착된 가스의 탈착에 의해 재생되며, 상기 재생된 아민 및 탈착된 가스는 개별적인 스트림으로서 상기 타워를 떠난다. 유용한, 다양한 가스 정제 방법이, 예를 들어 문헌[Gas Purification, Fifth Ed., Kohl and Neilsen, Gulf Publishing Company, 1997, ISBN-13: 978-0-88415-220-0]에 기술되어 있다.

[0003] 1급 및 2급 아민, 예를 들어 MEA, DEA, DPA, 및 DGA는 H₂S 및 CO₂ 가스 둘다를 흡수하지만, 이는 CO₂의 배제에 비해 H₂S의 선택적 흡수에 대해 특히 만족스러운 것으로 판명되지 않는데, 그 이유는, 수용액에서, 이러한 아민이 보다 산성인 CO₂와 보다 선택적으로 반응하여 카바메이트를 형성하기 때문이다. 3급 아민, MDEA는, CO₂에 비해 H₂S 흡수에 대해 높은 정도의 선택도를 갖는 것으로 보고되었지만(문헌[Frazier and Kohl, Ind. and Eng. Chem., 42, 2288 (1950)]), 가스의 CO₂ 함량을 줄이는 그의 제한된 능력 및 H₂S 담지에 대한 그의 제한된 용량 때문에, 그의 상업적인 용도는 제한된다. 유사하게, 다이아이소프로필아민(DIPA)은, H₂S 및 CO₂를 함유하는 가스로부터 H₂S를 선택적으로 제거하기 위해서, 설플란과 같은 물리적 용매와 함께, 또는 단독으로, 산업적으로 사용되어 왔음이 보고되었다는 측면에서, 2급 아미노 알콜 중에서 비교적 독보적이다.

[0004] 흡수제 용액에서의 화학 반응의 발생은, 확산 현상에 비해 단순한 물리적 흡수에 의해 관찰되는, 액상 흡수 계수를 증가시키는 효과를 갖는다(문헌[Savage, D. W.; Astarita, J.; Joshi, S. Chem. Eng. Sci, 1980, 35, 1513.] 참조)



[0006] 황화 수소가 알칼리 수용액에 의해 이산화탄소보다 신속하게 흡수되기 때문에, 가스 둘다가 존재하는 경우, 부분 선택도에 도달할 수 있다. 가드너(Garner) 등의 데이터(문헌[Garner, F. H.; Long, R.; Pennell, A. J. Appl. Chem. 1958, 325-336.])는, 선택도가, 짧은 가스-액체 접촉 시간 및 낮은 온도에 의해 선호됨을 나타낸다. 짧은 체류 시간 접촉에 기초한 선택적 흡수의 상업적인 적용은, 홀필드(Hohlfield)의 문헌 [Hohlfield, R. W. Oil Gas J. 1979, 129.] 및 켄트(Kent) 및 아비드(Abid)의 문헌[Kent, V. A.; Abid, R. A. Proc. Gas Conditioning Conf. Univ. of OK, 1985.]에 기술되어 있다.

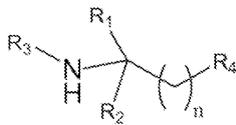
[0007] 입체장애형(Sterically hindered) 아민은, 양성자 이동 기작을 통해 CO₂보다는 H₂S와 빠르게 반응한다. 여러개의 심한 입체장애형 아미노에터 화합물이, CO₂의 존재하에서의 H₂S의 선택적 제거를 위해 개발되어왔다. 미국특허 제 4,405,581 호; 제 4,405,583 호; 제 4,405,585 호; 제 4,471,138 호 및 제 4,894,178 호는, 산성 가스 수착 공정에서의 이들 물질 및 그의 용도에 대한 충분한 설명을 위해서, 참고하고 있는, 매우 효율적인 입체장애된 선택적 흡수제를 개시하고 있다. 미국특허공개 제 2010/0037775 호는, CO₂를 함유하는 산성 가스 혼합물로부터 H₂S의 수착에 대해 선택적인 알킬아민 알킬옥시 알킬 에터를 개시하고 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명자들은, (분자량에 비해 비교적) 허용가능한 비등점뿐만 아니라 우수한 열적 및 산화 안정성, 점도 및 기타 특성과 함께, 비교적 낮은 분자량의 유용한 특성을 보유하는, 심한 입체장애형 아미노 흡수제를 사용하면, 더할 나위 없이, 다른 산성 가스, 예를 들어 황 다이옥사이드, 카보닐 설파이드, 탄소 다이설파이드, 수소 시아나이드, 및 저급(C₁-C₄) 탄화수소의 황 유도체도 함유할 수도 있는 산성 가스 혼합물에서, 황화수소가 이산화탄소로부터 선택적으로 분리될 수 있음을 발견하였다.

[0009] 본 발명에 따른 심한 입체장애형 아민 흡수제의 부류는, 인접한 (알파) 3급탄소 원자에 결합된 2급 아미노 질소 원자에 의해 특징화된다. 이러한 유형의 바람직한 화합물은, 분자 내에 하나의 이러한 2급 아미노 기를 갖는 아미노 알콜이지만, 2개의 이러한 기들을 갖는 아미노 에터도 유용하다. 본 발명의 2급 아미노 화합물은 하기 화학식 1의 알콜 및 에터이다:

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] R₃은 C₁-C₄ 알킬 기, CH₃이고;

[0014] R₁ 및 R₂는 각각 C₁-C₄ 알킬 기, 바람직하게는 CH₃ 또는 C₂H₅이고;

[0015] R₄는 OH 또는 OR₅이고;

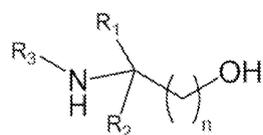
[0016] R₅는 C₁-C₅ 알킬, 또는 -CH₂-CR₁R₂-NHR₃이고;

[0017] n은 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.

[0018] R₅의 R₁, R₂, R₃ 기는 상기 분자의 나머지에서 동일하거나 상이할 수도 있고, 분지쇄 기, 예를 들어 아이소-프로필, 아이소-부틸, 2급 부틸 또는 3급 부틸이어서 보다 입체장애를 부여하여, 아민과 CO₂의 반응속도를 보다 추가로 늦출 수 있고, 3급 알킬 기, 특히 3급 부틸은 그의 높은 수준의 입체장애로 인해 바람직하다. 아미노 질소 주변의 높은 수준의 입체장애는, R₃으로의, 3급 알킬 기, 예를 들어 3급 부틸을 사용하여 부여받을 수도 있고; R₁ 및 R₂ 중 하나 또는 둘다는 선택적으로 3급 알킬, 예를 들어 3급 부틸일 수도 있다.

[0019] 바람직한 선택적 흡수제는, 하기 화학식 2로 정의된 아미노 알콜이다:

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 식에서,

[0023] R₁은 CH₃이고;

[0024] R₂ 및 R₃은 CH₃ 또는 C₂H₅이고;

[0025] n은 앞에서 정의한 바와 같다.

[0026] R₅가 -CH₂-CR₁R₂-NHR₃이면, 상기 화합물은 대칭 또는 비대칭이고; 하나의 바람직한 대칭 에터는 하기 화학식 3의 비스(2-메틸아미노-2,2-다이메틸에틸) 에터이다:

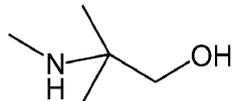
[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 특히 바람직한 저 분자량의 흡수제는 하기 화학식 4의 2-(N-메틸아미노)-2-메틸프로판-1-올(MAMP)(MW = 103 amu)이다:

[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] 다른 바람직한 흡수제는, 2-(N-에틸아미노)-2-메틸프로판-1-올, 2-(N-아이소프로필아미노)-2-메틸프로판-1-올, 2-(N-2급-부틸아미노)-2-메틸프로판-1-올 (SBAE) 및 2-(N-t-부틸아미노)-2-메틸프로판-1-올을 포함한다. 본 발명의 아미노알콜 및 아미노에터 화합물은, 후술한 조건 하에서 이산화탄소의 존재하에서 황화 수소의 우수한 선택적 흡수도를 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1a 및 1b는 30°C에서의 CO₂와의 화학 반응 이전(도 1a) 및 이후(도 1b)의 2-메틸-2-(메틸아미노)프로판-1-올의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 2a 및 2b는 10sccm에서 30°C에서 CO₂를 퍼징하는 시간에 대한 CO₂/MAMP 반응 생성물(도 2a) 및 MAMP 구조물의 탄소(도 2b)의 ¹³C NMR 평가를 도시한 그래프이다.

도 3은 30°C에서 MAMP의 경우, 시간 대 CO₂ 흡수 및 용액 pH를 도시한 그래프이다(CO₂ 유속: 10cc/분).

도 4a 및 4b는 30°C에서의 CO₂와의 화학 반응 이전(도 4a) 및 이후(도 4b)의 모노에탄올아민(MEA)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5a 및 5b는 30°C에서의 CO₂와의 화학 반응 이전(도 5a) 및 이후(도 5b)의 모노에탄올아민(MEA)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 6은 30°C에서 MEA의 경우, 시간 대 CO₂ 흡수 및 용액 pH를 도시한 그래프이다(CO₂ 유속 10 cc/분).

도 7은 산성 가스를 위한 입체장애된 아민의 H₂S 선택도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 일반적인 고려사항

[0035] 입체장애형 아민이 산성 가스 흡수제로서 사용되는 경우, 물질의 구입 및 가격 책정은 일반적으로 중량 기준인 반면, 반응은 몰 기준으로 발생하기 때문에, 작은 분자량 종이 선호된다. 분자량(원자 질량 단위, amu)이 낮을수록, 흡수제의 단위 체적 당 동일한 양의 황화 수소를 제거하기 위해서 요구되는 용매 내 중량% 농도는 낮아진다. 통상적인 MDEA 흡수제의 분자량은 119 amu이고 다른 선택적 흡수제는 보다 높은 분자량을 가질 수도 있고; 비-선택적 MEA의 분자량은 61 amu인 반면, 본 발명의 바람직한 선택적 흡수제, MAMP의 분자량은 103 amu이어서, 상당히 유리하다. 아미노 에터는 보다 높은 분자량을 갖지만, 황화 수소와의 반응에 이용가능한 2개의 아미노기를 보유하여, 중량 기준의 경우, 중량에 대한 상응하는 흡수 용량을 부여한다.

[0036] MAMP 및 그의 유도체는 대부분 산성 가스 혼합물에 존재하는 이산화탄소와의 수용액에서 카보네이트/바이카보네이트 혼합물을 형성한다. 바이카보네이트의 형성 속도는, 2-아미노-2-메틸프로판올(AMP)보다 느리고, 3급

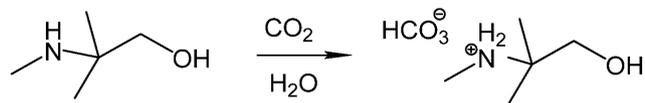
아민, 예를 들어 다이메틸아미노에탄올(DMAE)에 상응하지만; 황화 수소와 MAMP의 반응속도는 보다 빠르고 보다 선택적이다. 입체장애 때문에, 황화수소에 의한 공격에 대한 아민 질소의 친화도가 선호되지만, 일부 이산화탄소는, 도 1에서 나타내는 바와 같이, 연장된 반응 시간에서 카바메이트-형성 단계를 뛰어넘고 카보네이트/바이카보네이트를 직접 형성한다. 따라서, 물을 함유하는 용매 시스템을 사용하는 분리는, 예를 들어 흡수제 타워에서 보다 개방형인 팩킹에 의해 또는 보다 적은 수의 이론적 트레이를 사용함에 의해 물질 이동을 최소화함으로써, 반응속도(kinetic)가 보다 빠른 H₂S 흡수를 선호하게 할 수 있는 조건 하에서 작업함으로써 최적화된다.

[0037] 물의 부재에서의 유기 용매, 예를 들어 설펴란에서, 본 발명의 입체장애형 알콜 및 에터 유도체는, CO₂와 반응하여 안정한 반응 생성물을 형성하기는 쉽지 않지만, H₂O를 요구하지 않는 H₂S와 아민과의 반응은 잘 일어나서, 무수 CO₂의 존재하에서 H₂S를 보다 심지어 큰 선택적으로 선호한다. 아미노 화합물이 하기에서 기술한 바와 같이 고체 형태로 사용되는 경우, 동일한 고려사항이 적용되고, 둘다의 경우, 평형 제어 분리가 실현가능하다.

[0038] 본 발명의 입체장애형 아민은, 물의 존재하에서 이러한 성분을 선택적으로 제거하기 위해서 황화 수소와의 신속한 반응속도-제어된 반응을 가능하게 할 수 있지만, 분리(산 가스 혼합물과 흡수제의 접촉) 동안의 체류 시간은 짧게 유지되어서, 황화 수소 흡수 생성물(입체장애형 아민 질소와의 머캅타이드 염)이 흡수제로부터 신속하게 제거되어, 바이카보네이트 염을 형성하면서, 초기에 포획된 황화 수소의 이산화탄소에 의한 열역학적 이동을 피할 수 있어야만 한다. 이산화탄소는 황화 수소에 비해 수용액에서 약간 강산이기 때문에(H⁺ 및 HCO₃⁻로의 제 1 단계 이온화에 대한 그의 이온화 상수는, 상응하는 황화 수소 이온화의 경우 1 x 10⁻⁷인 것에 비해, 25°C에서 약 4 x 10⁻⁷이다), 이산화탄소는, 평형에 접근하는 연장된 가스-액체 접촉 조건 하에서 주로 흡수된 황화 수소를 대체할 수 있다. 이러한 이유 때문에, 흡수제의 수용액을 사용하여 작업하는 경우, 황화 수소의 분리에 있어서 짧은 접촉 시간이 우수한 선택도를 위해 바람직하다.

[0039] 수용액(3몰, 31중량%, MAMP, 30°C)에서 100% CO₂ 분위기 하에서, CO₂ 농도에 따른 반응 시간의 영향이 도 2에 도시되어 있는데, 이것은 짧은 반응 시간이 하기 반응식과 같이 MAMP와 함께 표현되는 반응에 따른, 감소된 CO₂ 흡수를 유발함이 도시되어 있다:

[0040] [반응식 1]



[0041]

10분 미만, 바람직하게는 1분 미만, 보다 바람직하게는 10초 미만의 접촉 시간이 선호된다.

[0043]

우발적인 물을 함유하는 비-수용액 및 수용액에서, 바이카보네이트를 형성하는 CO₂와의 반응은 앞에서 서술한 기작에 의해 진행될 수도 있지만, 물이 없는 유기 용매에서, 입체장애형 MAMP 및 그의 유도체는 CO₂와 반응하여 안정한 반응 생성물을 형성하는 것이 쉽지 않은 반면, 아민과 반응하기 위해서 H₂O를 요구하지 않는 H₂S는 그럴 것이어서, CO₂의 존재하에서도 H₂S 선택도가 선호된다. 적합한 비-수성 용매는, 톨루엔, 설펴란(테트라메틸렌 설펴) 및 다이메틸설폭사이드(DMSO), 아세토니트릴, 다이메틸폼아마이드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 테트라하이드로푸란(THF), 케톤, 예를 들어 메틸 에틸 케톤(MEK), 에스터, 예를 들어 에틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트, 및 할로카본, 예를 들어 1,2-다이클로로벤젠(DOCB)을 포함한다. 비-수성 용매의 조합이 사용될 수도 있다.

[0044]

대안으로는, 입체장애형 아민 흡수제는, 메조- 또는 미세다공성 고체의 표면에 그래프팅되거나, 효율적인 H₂S 화학흡착을 위한 구조물에 함침될 수 있다. 그래프팅된 아민은 CO₂와 함께 카바메이트 중을 형성한다는 점 및 습윤 가스가 사용되는 경우조차도 (바이)카보네이트는 형성하지 않는다는 점이 실험적으로 판명되어 왔다. 그러나, MAMP 및 본 발명과 구조적으로 관련된 중은, 그의 높은 입체장애 인자로 인하여 CO₂와 카바메이트를 형성하지 않고, 이들은 바람직하게는 H₂S와 반응하여, 다공성 기판에 그래프팅되거나 이들에 함침되는 경우, H₂S/CO₂ 선택도를 매우 높일 수 있다. 이는, 본 발명의 입체장애형 아민을 사용한, 그래프팅된 구조물을, 건조 가스 및

습윤 가스 둘다로부터 CO₂/H₂S의 분리를 위해 이상적으로 만든다.

[0045] 입체장애형 아민 흡수제

[0046] 본 발명의 부류의 입체장애형 아민의 특정 구성원이 문헌에 언급되어 왔다. MAMP, EAMP(2-N(에틸아미노)-프로판올), IPAE(2-(아이소프로필아미노)-2-메틸-에탄올), IBAE(2-(아이소부틸아미노)-에탄올, SBAE(2-(3급 부틸아미노)-에탄올) 및 IPDEA(2-(아이소프로필아미노) 에탄올)이 초우드허리(Chowdhury) 등의 문헌["Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO₂ capture", Energy Procedia 4 (2011) 201-208]에 기술되어 있다. 2-알킬-2-(아미노알킬)-알칸올은, 상응하는 테트라알킬-4,5-다이하이드로옥사졸-3-이움 할라이드의 알칼리 조건 하에서 고리 개환 반응에 의해 합성될 수도 있다. 초기 에스터 유도체로의 가수분해는 실제로 즉각적이어서, 긴 알칼리 가수분해는 상응하는 알칸올을 유도하는 것으로 보고되었다(문헌[Allen et al, Hydrolysis of N-Methyl-2,4,4-substitued²-Oxazolinium Iodides, J. Organic Chemistry, 28, 2759 (1963)] 참조). 대칭 에터 화합물은, 알칸올 및 상응하는 할라이드를 사용하는 윌리암슨 합성에 의해 제조될 수도 있다. 비대칭 에터는, 상이한 할라이드를 사용하여 제조될 수도 있다.

[0047] 공정 환경설정 및 작업

[0048] 액상 작업

[0049] 용액 내 입체장애형 아민을 사용함으로써, 가스 분리는, 분리가 가스 혼합물과 아민 흡수제의 용액, 일반적으로 수용액 사이의 평형에 기초하는 통상적인 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 용액은, 통상적으로는 둘다 컬럼 또는 타워의 형태인, 흡수 대역과 재생 대역 사이를 순환하는 연속적인 밀폐형 사이클을 순환한다. 흡수 대역에서, 유입 가스 스트림은 일반적으로, 비교적 저온, 예를 들어 30 내지 60°C에서, 액체 흡수제 용액의 역류 또는 하향 스트림으로 타워를 통과한다. 분리된 오염물을 함유하는 용액은, 그다음 재생 타워를 통과하는 반면, 감소된 농도의 오염물, 예를 들어 H₂S을 갖는 정제된 가스 스트림은 흡수 타워의 상단 밖으로 나간다. 재생 타워에서, 흡수제 용액은, 탈착이 선호되는 조건의 변화에 의해, 전형적으로는 온도 또는 압력 또는 그의 조합의 변화에 의해, 흡수된 오염물을 분리함으로써 재생된다. 고온 가스, 예를 들어 증기에 의한 스트리핑은, 온도를 증가시키고 오염물의 분압을 낮추서 탈착이 선호되도록 하여 사용될 수도 있다. 그다음, 재생된 용액은, 필요한 경우, 냉각시킨 후, 흡수 타워로 재순환될 수도 있다. 탈착된 오염물은 통과하여 저장, 폐기 또는 사용될 수도 있다.

[0050] 액상의 아민 흡수제를, 가스 스크림에 물이 존재하는 상태로 및 비-수성 용액으로 작업하는 것은, 앞에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행될 수 있으며, 흡수는 하나의 타워 또는 컬럼에서 일어나고 흡수제 용액의 재생은 또다른 곳에서 일어난다. 수작 단계 동안, H₂S 흡수를 선호하는 반응속도(kinetics)가, 유입 가스 혼합물이 CO₂를 위한 흡수제와 접촉하여 수작된 H₂S를 실질적으로 대체하지 못하도록, 물질 이동을 제한하고 짧은 접촉 시간을 사용함으로써, 활용된다.

[0051] 수작 용액은, 선택적 가스 제거 공정에 전형적으로 사용되는 다양한 첨가제들, 예를 들어 소포제, 산화방지제, 부식 방지제를 포함할 수도 있다. 이러한 첨가제의 양은, 전형적으로 이들이 효과적인 범위일 것이다.

[0052] 선택된 용매의 아미노 화합물의 농도는 넓은 범위에서 변할 수 있다. 아민 농도는 전형적으로, 5 또는 10중량% 내지 약 70중량%의 범위, 보다 일반적으로는 10 내지 50중량%의 범위이다. 아민들의 혼합물은 비슷한 총 농도로 사용될 수 있다. 아민 농도는, 전형적으로 가장 높은 아민 농도에서 달성되는 최대 총 흡수된 H₂S 농도를 달성하기 위해서, 구체적인 아민/용매 혼합물에 대해 최적화될 수 있으나, 여러 가지의 균형-잡기(counterbalancing) 인자들은 최적 내지 보다 낮은 아민 농도를 강요한다. 이들 중에서, 용매 점도, 아민 및/또는 아민-H₂S 생성물 용해도, 및 용액 부식성에 의해 부여된 제한점이 이들 중에 존재한다. 추가로, 아민 농도가 형성된 아민-H₂S 생성물의 특성에 영향을 미치기 때문에, 아민 농도는 또한 구체적인 아민/용매 혼합물을 위해 요구되는 재생 에너지에 직접적으로 영향을 미친다. 따라서, 최적 아민 농도는, 전술한, 점도, 용해도 및 부식성 제한에 따라, 최대 총 흡수된 H₂S 농도와 최소 요구되는 재생 에너지가 균형잡도록 선택된다; 이러한 농도는 개별적인 아민/용매 조합을 위해 변하기 쉽고, 따라서 유닛에서 수작제 순환 속도에 비해 가스 공급 속도를 고려하는, 실질적 근거에 기초하여 선택된다. 아미노 화합물의 온도 및 pKa는 또한 이러한 상황에서 고려된다.

[0053] 침전물의 형성은, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 고려되는데, 그 이유는, 만약 침전물이 형성되면, 활성

아민 수착제의 농도가 감소하고, 따라서 H₂S 포획에 유용한 아민의 양이 감소하기 때문이다. 설과이드 침전물의 형성은, 예를 들어 하이드로사이클론 또는 원심분리에 의해, 고체 또는 고체의 슬러리를 분리하고, 그다음 가열에 의한 고체로부터 H₂S를 탈착시킴으로써, 활용될 수도 있다. 더구나, 용매가 스트리핑되거나 가열되거나 증발될 필요가 없기 때문에, 이는, 낮은 에너지 요구로도 흡수제 아민을 재생하는 것을 가능하게 한다.

[0054] 수착

[0055] 흡수를 위해, 온도는 전형적으로 약 25℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 75℃이고; H₂S/아민 중의 안정성은, 온도 증가에 따라, 일반적으로 감소된다. 그러나, 대부분의 경우, 수착을 위한 최대 온도는 75℃일 것이고, 예를 들어 냉각된 유입 천연 가스 또는 정제 공정 스트림에 의해, 작업이 저온에서 실현가능한 경우, 사이클 내 이러한 지점에서는, 유리하게는 저온에 기댈 수도 있다. 50℃ 미만의 온도는, 최적 수착을 위해 선호되기 쉽다.

[0056] 압력은, 전형적으로는 약 0.05바 내지 약 20바(게이지)의 범위, 바람직하게는 약 0.1바 내지 약 10바(게이지)의 범위이다. 가스 혼합물 내 황화 수소 및 이산화탄소의 분압은, 가스 조성 및 작업 압력에 따라 변할 것이지만, 전형적으로는 약 0.1 내지 약 20바(절대), 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10바(절대)일 것이다. 가스 혼합물은, 약 50 (S.T.P.)/시간 내지 약 50,000 (S.T.P.)/시간의 전형적인 가스 시간당 공간 속도(GHSV)에서, 흡수제 물질과 현재 반대로 접촉하거나 동-방향으로 접촉할 수 있고, 수성 용액이 보다 긴 접촉 시간에 의해 흡착된 H₂S의 CO₂에 의한 이동을 선호하지 않도록, 보다 높은 속도가, 전술한 바와 같이, 수용액에서 선호된다.

[0057] 탈착

[0058] H₂S는, 통상적인 방법에 의해 흡수제 물질로부터 탈착될 수 있다. 하나의 가능성은, 재생 타워에서 질소와 같은 불활성 (비-반응성) 가스 스트림의 스트리핑에 의해 이산화탄소를 탈착하는 것이다. 스트리핑시 발생하는 H₂S 분압의 감소는, H₂S의 탈착을 촉진하고, 이러한 방식이 사용되는 경우, 압력은 압력 스윙 작업에 사용되는 수준까지 최적 스트리핑을 적절하게 감소시킬 수도 있지만, 상당한 압력 감소를 위한 어떠한 요구사항도 없다.

[0059] 불활성 가스 스파징 또는 압력 스윙 작업에 의해 탈착하는 경우, 온도는, 수착 단계에 사용된 값 또는 근접한 값에서 일정 값으로 유지될 수도 있다. 그러나, 탈착은, 압력 감소 또는 스트리핑의 존재 또는 부재하에서, 온도 증가에 의해 선호될 것이다.

[0060] 비-수성 시스템에서의 H₂S-풍부 아민 스트림의 재생에 잠재적인 장점이 있다. 비-수성 환경에서, 비교적 저온에서 피징 가스의 존재 또는 부재하에서, 스트리핑이 실현가능할 수 있다. 저온에서의 탈착의 가능성은, 수착 온도와 동일하거나 보다 높지 않은 온도에서, 예를 들어 수착 온도보다 30℃ 이하로 높은 온도에서, 피징 가스를 사용하여 등온적 또는 거의-등온적 스트리핑을 위한 잠재력을 제공하고; 선호가능한 경우, 20℃ 이하의 수착/탈착 온도차를 유지하는 것도 가능하다. 이러한 인자들이 고려될 때, 탈착을 위해 선택된 온도는 전형적으로, 약 70 내지 약 120℃, 바람직하게는 약 70 내지 약 100℃, 보다 바람직하게는 약 90℃ 이하일 것이다.

[0061] 가공될 스트림에 물이 존재하는 비-수성 시스템에서, 재생은, 스크러빙 루프에서의 축적을 예방하고 물을 제거하기에 충분한 온도에서 수행될 필요가 있을 수도 있다. 이러한 상황에서, H₂S는, 대기압 밑의 압력이지만, 100℃ 초과에서 제거될 수도 있다. 예를 들어, 재생 온도는 90℃ 주변일 수도 있지만, 수착체 내의 임의의 물을 제거하기 위해서, 100 내지 120℃의 범위의 온도가 요구될 수도 있다.

[0062] 비-수성 시스템에서의 재생을 위해서, 불활성(비-활성) 가스, 예를 들어 질소 또는 천연 가스 스트림에 의한 스트리핑이 바람직하다. H₂S/물이 가압된 가스 스트림으로서 제거되는, 중간 녹아웃 드럼을 갖는 다단 열 교환 시스템이 하나의 대안으로서 사용될 수도 있다.

[0063] 고상 작업

[0064] 우선 짧은 접촉 시간에 의해 선택도가 달성된다면, 본 발명의 입체장애형 아민 흡수제는, 고체 지지체 상의 얇은 층에서의 흡수제로서 아민을 사용하여 반응속도론 분리 모드로 작동할 수도 있다. 반응속도론에 기초한 분리 공정은, 미국특허공개 제 2008/0282884 호에서 언급한 바와 같이, 압력 스윙 흡착(PDA), 온도 스윙 흡착(TSA), 분압 스윙 또는 이동 피징 흡착(PPSA), 또는 하이브리드 공정(미국특허 제 7645324 호(Rode/Xebec)에서 언급된 바와 같음)으로 작동할 수도 있다. 이러한 스윙 흡착 공정은, 빠른 사이클로 수행될 수 있으며, 이러한

경우에, 이들은 빠른 사이클 열 스윙 흡착(RCTSA), 빠른 사이클 압력 스윙 흡착(RCPSA), 및 빠른 사이클 분압 스윙 또는 이동 퍼징 흡착(RCPPSA) 기법으로 지칭되고, "스윙 흡착"은 이러한 공정 및 이들의 조합을 모두 포괄하는 것이다.

[0065] 반응속도-제어(kinetically-controlled) PSA 공정에서, 흡수 및 탈착은 보다 전형적으로는 순환식 압력 변화에 의해 발생하는 반면, TSA, PPSA 및 하이브리드 공정에서, 흡수 및 탈착은 각각 온도, 분압, 또는 압력, 온도 및 분압의 조합의 순환식 변화에 의해 발생할 수도 있다. PSA의 예시적인 경우에, 반응속도-제어 선택도는, 미세 다공성 물질 이동 저항(예를 들어, 흡수제 입자 또는 결정 내에서의 확산)에 의해 및/또는 표면 내성(예를 들어, 좁은 미세공극 입구)에 의해 주로 결정될 수도 있다. 공정의 성공적인 작업을 위해, 제 1 성분의 비교적 유용한 큰 작업 활용(working uptake)(예를 들어 각각의 사이클 동안 흡착되고 탈착되는 양) 및 제 2 성분의 비교적 적은 작업 활용이 바람직하게 달성될 수도 있다. 따라서, 반응속도-제어된 PSA 공정은, 적합한 순환 빈도수의 작업을 요구하여, 둘다의 성분들이 평형 흡착 값에 접근하는 과도하게 낮은 빈도수와 함께, 제 1 성분이 유용한 작업 활용을 달성할 수 없는 과도하게 높은 순환 빈도수를 배제하여, 균형을 맞춘다.

[0066] 소정의 시간당 공급 가스 유동을 가공하기 위해서 사용되는 경우, 사이클을 완성하기 위해 요구되는 단계들을 층들이 보다 빠르게 수행함에 따라, 층들은 보다 작을 수 있다. 미국특허 제 4,801,308 호; 제 4,816,121 호; 제 4,968,329 호; 제 5,082,473 호; 제 5,256,172 호; 제 6,051,050 호; 제 6,063,161 호; 제 6,406,523 호; 제 6,629,525 호; 제 6,651,658 호 및 제 6,691,702 호에 개시된 바와 같이, 회전식 밸브 기법(rotary valve technology)을 사용하는, PSA 공정에서 순환 시간을 줄이기 위한 몇몇의 다른 접근법이 나타났다. 포화된 흡착제와의 평행 채널(또는 평행 경로) 접촉기가, 이러한 빠른 사이클 압력 스윙 흡착 공정에서 효율적인 물질 이동을 허용하기 위해서 사용될 수도 있다. 포화된 흡착제를 갖는 평행 경로 접촉기를 구성하는 접근법은, 미국특허공개 제 2006/0169142 A1 호, 미국특허공개 제2006/0048648 A1 호, 국제특허공개 제 2006/074343 A2 호, 국제특허공개 제 2006/017940 호, 국제특허공개 제 2005/070518 호, 국제특허공개 제 2005/032694 A1 호에 개시되어 있다.

[0067] 낮은 투과도를 갖는 코어의 표면 상의 제어된 두께의 필름 형태로 입체장애형 아민을 사용하는 것은, 1분 미만 및 종종 오히려 더 짧은 순환 지속 시간을 갖는 빠른 순환 공정에 상당한 장점을 갖는다. 얇은 필름을 사용함으로써, 열 축적 및 보유가 줄어서, 흡수제 층 내의 발열 및 고온 점들이 최소화되고, 통상적인 층에 일반적인 알루미늄 구와 같은 히트 싱크(heat sink)에 대한 요구가, 코어 물질의 적합한 선택에 의해 배제될 수 있고; 코어의 표면에 인접한 비교적 얇은 층 및 표면 코팅으로부터의 열의 신속한 방출에 의해 빠른 순환이 가능하게 된다. 추가 장점은, 코어 물질의 내부 코어 구조물로의 가스의 유입이 매우 억제되어서, 얇은 표면 층에서 물질 및 열 이동이 보다 용이하게 발생하고, 코어 구조물 내의 가스 보유가 최소화되는, 낮은 투과율(실질적으로 비-다공성) 코어를 사용함으로써, 확보된다.

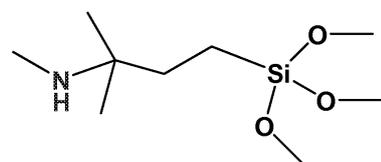
[0068] H₂S 수축에 대한 선택도는, 선택된 흡착제 물질의 상대적인 흡착 특성뿐만 아니라, 높은 압력에서 보다 작아가능한 액체 및 고체 시스템 둘다에서의 CO₂의 물리적 수축에 의해, 특정 정도로 감소될 것이다: H₂S 및 CO₂ 둘다의 분압이 낮을 수록, H₂S에 대한 선택도가 커질 것이다. 흡착제로서 고상의 아민 화합물을 사용하여 작업하기 위해서, 상기 화합물은 높은 표면적의 캐리어 물질 또는 고체 지지체에 물리적으로 또는 화학적으로 자리-잡아야 한다. 염기성(basic) 화합물이 고체이면, 이것을 용해하여 용액을 형성하고, 그다음 상기 용액을 사용하여 지지체 물질과 함침 또는 반응하도록 하거나, 지지체의 표면에 부착된 수축제 입자의 응집체 또는 개별적인 수축제 입자의 얇은 위시-코트 층의 형태로 침착되도록 할 수 있다. 개별적인 입자 또는 응집체는, 지지체의 표면에서 물리적 상호작용에 의해 효율적으로 부착될 수도 있다. 다공성 지지체 물질은, 일반적으로 수축 반응을 위해 존재하는 보다 큰 표면적의 측면에서 바람직하지만, 충분히 큰 표면적을 갖는 미분된 비-다공성 고체도 사용될 수도 있다. 둘다의 경우에, 수축제 화합물은 지지체 물질에 물리흡착될 수 있거나, 물리적 상호작용에 의해 지지체에 단단하게 결합되거나 다르게는 화학 반응에 의해 지지체에 그래프팅된, 얇은 피착체 표면층의 형태로 지지체 표면에 고정될 수도 있다.

[0069] 다공성 지지체 물질은 종종 촉매작용 공정, 예를 들어 수소첨가반응, 수소첨가처리, 수소첨가탈락스화 등과 같은 촉매작용 공정에서 촉매를 위해 종종 사용되고, 유사한 물질이 현재의 수축제를 위해 사용될 수도 있다. 일반적인 지지체 물질은 탄소(활성화 찰콜)뿐만 아니라 금속과 준금속의 다공성 고체 옥사이드, 및 혼합된 옥사이드, 예를 들어 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아 및 제올라이트를 포함한다. 수축 반응이 수행되는 환경에 대해 다공성 고체 중합체 물질이 내성을 갖는다면, 다공성 고체 중합체 물질도 적합하다. 가스 스트림의 성분이 비교적 작은 분자 치수를 갖기 때문에, 지지체의 최소 공극 크기는, 그 자체로서 심각한 제한 인

자는 아니지만, 염기성 질소 화합물이 함침되는 경우, 제올라이트 4A, 에리오나이트, ZSM-5 및 ZSM-11과 같은, 작은 공극 크기 및 중간 공극 크기의 코어 시스템으로의 입구는, 입체감-있는 아민 성분에 의해 막히게 될 수 있고, 이러한 이유 때문에, 특히 비교적 큰 분자 치수의 염기를 사용하는 경우, 보다 작은 공극 물질은 바람직하지 않다. 12원 고리 시스템을 갖는 큰 공극 크기 제올라이트, 예를 들어 ZSM-4, 파우자사이트, 예를 들어 제올라이트 X, 및 제올라이트 Y의 변형, 예를 들어 Y, REY 및 USY는, 염기성 질소 화합물의 치수에 따라 적합할 수도 있다. 상이한 공극 크기를 갖는 무정형 다공성 고체도 적합하기 쉬운데, 그 이유는 공극의 적어도 일부가 염기성 성분을 수용하고 그다음 떠나서 가스 스트림의 성분에 충분히 접근하기에 큰 개구를 가질 것이기 때문이다. 보다 고도로 활성인 제올라이트를 갖는 고도로 산성인 반응 부위를 함유하는 지지체는, 아미노 화합물과의 반응시 파울링 반응에 보다 민감하기 쉽고, 따라서 덜 산성 또는 비-산성 종이 바람직하다.

[0070] 바람직한 부류의 고체 옥사이드 지지체는, 메조다공성 및 거대다공성 실리카 물질, 예를 들어 M41S 시리즈의 실리카 화합물, 예를 들어 MCM-41(육방정계) 및 MCM-48(육면체) 및 다른 메조다공성 물질, 예를 들어 SBA-1, SBA-2, SBA-3 및 SBA-15뿐만 아니라 메조다공성 물질의 KIT 시리즈, 예를 들어 KIT-1을 포함한다. 거대다공성 실리카 및 기타 옥사이드 지지체, 예를 들어 데이비실 프로덕츠(Davisil products)에서 시판중인 상업적인 거대다공성 실리카, 예를 들어 데이비실 634(6 nm 공극 크기, 480m²/g 공극 체적), 데이비실 635(6 nm, 480m²/g) 및 데이비실 644(15 nm, 300m²/g)도 적합하다. IUPAC 정의에 따르면, 메조다공성 물질은, 공극 크기가 2 내지 50nm인 것이고, 거대다공성 물질은 공극 크기가 50nm 초과인 것이다. IUPAC에 따르면, 메조다공성 물질이 메조구조물 내에서 불규칙적이거나 규칙적일 수 있다. 바람직한 메조다공성 및 거대다공성 지지체 물질은, 염기성 화합물로 처리하기 이전에, 300m²/g 이상, 바람직하게는 500m²/g 이상의 BET 표면적으로 특징화된다. M41S 물질 및 그의 합성은 모빌 오일 코포레이션(Mobil Oil Corporation)의 여러개의 특허들, 예를 들어 본원에서 참고하는, 미국특허 제 5,102,643 호; 제 5,057,296 호; 제 5,098,684 호 및 제 5,108,725 호에 기술되어 있다. 이들은 또한, 문헌["The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves", Kresge et al, Studies in Surface Science and Catalysis, 148, Ed. Terasaki, Elsevier bV 2004]에 기술되어 있다. SBA-15는, 문헌["Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", Dongyuan Zhao, et al. (1998). Science 279 (279)]에 기술되어 있다. KIT-1은 미국특허 제 5,958,368 호에 기술되어 있고, KIT 시리즈의 다른 구성원, 예를 들어, KIT-5 및 KIT-6(예를 들어, 문헌[KIT-6 Nanoscale Res Lett. 2009 November; 4(11): 1303-1308] 참조)도 공지되어 있다. 상기 물질의 H₂S/CO₂ 선택도는 다공성 지지체 구조물의 신중한 선택에 의해 조절되어, 흡착제의 선택도를 제어하기 위한 상대한 잠재능을 제공할 수 있다.

[0071] 염기성 질소 화합물은, 지지체에 수착제 종을 고정하기 위해서, 염기 그 자체, 또는 치환체 기가 지지체 물질과의 반응을 위한 부위를 제공하는, 전구체 또는 유도체와의 화학 반응에 의해서 지지체 물질에 그래프팅되거나 결합되고, 또는 예를 들어 함침됨으로써 단순히 지지체 물질에 물리적으로 수착될 수도 있다. 그러나, 화학적 결합은, 효과적인 고상 수착제 물질의 경우에는 요구되지 않고; 효과적인 수착제는, 수착제 자체가 지지체 물질에 의해 단단하게 흡착되는 경우, 물리적 상호작용에 의해 형성될 수도 있다. 화학 결합은, 제올라이트 위에서 발견된 실란올 기와 같은 반응성 표면 기, 및 선택된 아민 화합물의 실릴화 유도체와 반응하거나 반응할 수 있는 M41S 실리카 옥사이드의 사용에 의해 수행될 수도 있다. 실리카 및 규칙적인 규산질 물질, 예를 들어 제올라이트 및 메조다공성 물질, 예를 들어 MCM-41, MCM-48, SBA-15 및 관련 구조물 상의 높은 농도의 표면 실란올 기(SiOH)는, 통상적인 기법에 따라, 지지체의 표면 실란올 기와 그래프팅 물질의 반응을 통해 규산질 지지체의 공극 벽에 작용성 아민을 그래프팅시킴으로써, 이러한 물질들이 표면 개질되기 쉽게 한다(예를 들어, 문헌 [Huang et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42 (12), 2427-2433] 참조). 그래프팅 목적을 위해서, 아민 분자는, 예를 들어 2-(N-메틸아미노)-2-메틸프로판-1-일-트라이메톡시실란 또는 2-(N-메틸아미노)-2-메틸프로판-1-일-트라이에톡시실란에서와 같이, 바람직한 MAMP가 지지체에 그래프팅될 경우, 메톡시- 또는 에톡시-실란올기를 가질 수 있다; 알콕시 기는, 메탄올 또는 에탄올을 방출하면서, 규산질 물질의 표면 위의 -OH 기와 반응하여, 하기에 나타낸, 지지체의 표면 위의 최종 구조물을 수득할 것이다(아민으로서 MAMP사용):



[0072]

[0073] 지지체 위에 보다 휘발성인 흡착 종을 고정하는 대안의 방법은, 지지체의 공극에 종들을 먼저 함침하고, 그다음 선택된 수착 조건 하에서 수착 종을 비-휘발성으로 만들기 위해서, 수착 반응에 원인이 되는 염기성 질소 기를

포함하는 얇은 반응을 통해 적소에 이들을 가교결합시키는 것이다. 그래프팅 또는 결합 방법은 기술적 문헌에 공지되어 있다. 염기 수착제의 분자 치수는, 지지체 물질의 공극 치수에 따라 선택되어야만 하는데, 그 이유는 부피감있는 염기 또는 그의 전구체 또는 유도체가 제한된 치수의 공극을 통과할 수 없을 수도 있기 때문이다. 실험적인 수단에 의해 필요한 경우, 염기 및 지지체의 적합한 매칭이 결정될 수도 있다.

[0074] 고상 수착제는, 적합한 용기 내에 함유되고 통상적인 순환식 방식으로 작업하는 고정식 층에서 작업하되, 하나의 유닛에 2개 이상의 층을 보유하고 각각의 층이 수착과 탈착 사이에 스위칭되고 선택적으로 순환의 수착 부분으로 재-유입되기 이전에, 퍼징될 것이다. 퍼징은, 정제된 가스 혼합물의 스팀에 의해, 즉 수착 공정에서 H₂S 가 제거된 가스의 스트림으로 수행될 수도 있다. 온도 스윙 모드로 작업하는 경우, 냉각 단계는 탈착과 수착으로의 재-유입 사이의 일부 지점에 깔 것이고; 이러한 단계는 일반적으로 탈착을 완료한 후 퍼징을 구성할 것이다. 대안으로, 이동층 시스템이, 입자화된 고체 수착제와 함께 사용될 수도 있거나, 예를 들어 약 100 μ m 이하의 입자 크기를 갖는, 미분된 고체에 의해 유체화된 층 시스템과 함께 사용될 수도 있되, 상기 수착제는 유체 촉매작용 분해 유닛과 유사한 방식으로 수착 대역과 탈착/재생 대역 사이에서 순환하는 액체로서 기능적으로 처리되고; 회전 휠 층은 빠른 순환 수착 시스템에서 특히 유용하다. 모든 이러한 시스템은, 본 발명의 수착제를 사용하는 경우, 그의 통상적인 방식으로 작업될 수도 있다. 고정층 시스템은, 고체 다공성 입자형 수착제, 다공성 모노리쓰, 또는 다공성 또는 비-다공성 지지체 상의 수착제의 층으로 작업될 수도 있다. 빠른 순환 작업을 위해, 플레이트형 지지체 구성요소 위에, 수착제의 얇은 지지자 워시 코트를 사용하여 분리하는 것이 가능할 수도 있다.

[0075] 2-메틸-2-(메틸아미노)프로판-1-올(MAMP)의 합성을 위한 실험적인 절차

[0076] 요오도메탄(0.02몰)을 THF(약 5 mL) 내 2,4,4-트라이메틸-4,5-다이하이드록옥사졸(2 g, 0.015몰)에 서서히 첨가하고 냉각수로 냉각하면서 36시간 동안 20 내지 25°C에서 교반하였다. 반응 혼합물에 헥산(약 10 mL)을 첨가하여, 백색 침전물을 재결정하였다. 여과, 다이에틸 에터에 의한 세척, 및 진공 하에서의 건조는, 백색 미세결정(용점: 140.0 내지 141°C)으로서 2,3,4,4-테트라메틸-4,5-다이하이드록옥사졸-3-이움 요오다이드(3.3 g, 0.013 몰, 88%)를 수득하였다.

[0077] 2,3,4,4-테트라메틸-4,5-다이하이드록옥사졸-3-이움 요오다이드를 수산화나트륨 수용액(35%, 15 ml)에 첨가하였다. 상기 혼합물을 1.5시간 동안 스팀 욕에서 교반하고, 20 내지 25°C로 냉각시키고, 다이에틸 에터(4 x 15 mL)로 추출하였다. 유기 부분을 모아, MgSO₄ 위에서 건조하고, 여과하고, 회전식 증발기 위에서 농축하여 2-메틸-2-(메틸아미노)프로판-1-올(1.1 g, 82%)을 점착성 고체로서 수득하였다.

[0078] 산 가스 흡수 및 탈착을 위한 일반적인 절차

[0079] 아민 산 가스 흡수의 모니터링을 위한 실험적인 셋업을, 가변적인 온도 역량이 장착된 대구경 400 MHz 브루커 어밴스(Bruker Avance, 상표) 핵 자기 공명(NMR) 스펙트로미터 내부에 설치하였다. 전형적으로 H₂O, D₂O 또는 d₆-다이메틸설폭사이드 내 목적하는 아민의 용액을 함유하는 10 mm NMR 튜브를, 정량적인 ¹H 및 ¹³C{¹H} NMR 스펙트럼을 기록하면서, 상기 장치 내부에서 주변 압력 및 10cc/분의 유속에서, 산 가스, 예를 들어 CO₂로 처리하였다. 내부 용액 온도 및 pH를 동시에 측정하였다. 탈착/재생 시험은, 공급물 가스를 N₂로 변화시키고 요구되는 경우, 상기 용액 온도를 증가시킴으로써, 수행하였다.

[0080] 흡수/탈착 순서 이전, 동안 및 이후에 찍은 ¹³C 및 ¹H 스펙트럼은, 출발 용액, 반응속도, 및 중간/최종 수착 생성물에 관한 정량적인 정보를 제공한다. ¹³C 및 ¹H NMR 스펙트럼에서 보인 반응 생성물을 확인하고, 165-155ppm에서의 ¹³C NMR 카보닐 공명(수착된 CO₂를 나타냄) 대 아민 -OCH₂CH₂N- 및 (존재하는 경우) -NCH₃ 기를 나타내는 공명을 적분함으로써 정량화하였다. 요구되는 경우, 브루커 어밴스 IIITM 소구경 400MHz 스펙트로미터 상에서의 보다 정확한 ex-situ 1D 및 2D NMR 분석을 위해 샘플을 5 mm NMR로 이동했다.

[0081] 비-수성 반응을 모니터링하기 위해서, 몇몇의 무수 분자들이, 아민을 위한 용매로서(d₆-DMSO, d₈-톨루엔, 클로로폼, 및 설포란) 사용되었다. 용매 영향을 완전히 배제하기 위해서, 몇몇의 아민은 임의의 용매 없이 CO₂로만 처리하였다. 후자의 실험의 결과는, 앞에서 열거된 용매에서 관찰되는 유사한 반응 생성물의 존재를 정량적으로 나타냈다. 암모늄 카바메이트 짝이온(-NH₃⁺) 및 카복산(-NH-COOH)의 양성자가 빠르게 교환되어, 8ppm 초과

단일 공명 피크를 나타냄이 관찰되었다. 동시에, 카바메이트 및 카바산 종의 $-NH-COO^-$ 및 $-NH-COOH$ 양성자는, 각각, 6ppm 주변에서 단일 피크로서 관찰된다. 용액 중 카바산 및 카바메이트의 상대적인 농도는, 이러한 2개의 피크들의 정량적인 분석에 기초하여 확인되었다.

[0082] 추가로 상세한 사항은 하기에 제공된다.

[0083] **실시예 1**

[0084] MAMP와 CO₂ 반응 기작

[0085] 심한 입체장애형 2급 아민인, 2-메틸-2-(메틸아미노)프로판-1-올(MAMP)을, 수용액에서의 느린 CO₂ 반응속도를 갖는 화합물의 예로서 연구하였다. 심한 입체장애형 아민, 예를 들어 MAMP는, CO₂와의 느린 반응속도 및 H₂S와 빠른 반응속도에 기초한 CO₂/H₂S의 반응속도 분리를 위해 사용할 수 있다.

[0086] 도 1은, 30°C에서 CO₂를 첨가하기 전 및 후에, H₂O 내 3몰 용액으로서의 2-메틸-2-(메틸아미노)프로판-1-올의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다. MAMP 순도는, 67.29, 53.47, 27.43, 및 22.30ppm에서의 4개의 ¹³C 공명으로 확인하고, 이는 MAMP의 5개의 탄소를 나타낸다(22.30ppm에서의 피크는 3급 탄소의 2개의 메틸 기를 나타냄).

[0087] CO₂가 30°C에서 아민 용액으로 도입됨에 따라, 하나의 피크가 카보네이트 종의 초기 형성에 해당하는 약 167ppm의 카보닐 영역에서 나타났고; 반응 시간 증가에 따라(그래프의 바닥으로부터 상부), 도 2a에서 도시한 바와 같이, 포화시에 이것은 점차적으로 161.2ppm으로 이동하였다. 이러한 피크는, 빠른 평형에서 바이카보네이트/카보네이트를 나타냈다. 아민 주쇄 탄소는, (바이)카보네이트의 형성에 대한 민감도를 나타내며, 이것은 단지 하나의 생성물 타입의 뚜렷한 형성을 나타내는 단순한 3개의 피크 구조를 유지하면서(도 2b 참조), 약간 높은 장으로 이동한다(암모늄 종으로의 양성자화와 일관됨). 제 2 암모늄 (바이)카보네이트 생성물의 마지막으로 배당된 ¹³C NMR 스펙트럼은 도 1에 도시되어 있다.

[0088] 도 3은, 시스템을 통해 CO₂가 버블링될 때, 시간에 대한, 아민 기 당 포획된 CO₂(바이카보네이트/카보네이트 ¹³C NMR 공명의 적분에 의해 정량화됨)의 비의 그래프를 도시한다. 약 3시간의 버블링 이후에, (바이)카보네이트로서 반응된 CO₂의 최대 수득된 양이 도달하였고 이는 1개의 아민 기 당 0.92몰의 CO₂였다. 포획된 CO₂의 100%가 바이카보네이트 형태로 존재하는 시스템의 경우, 이론적인 최대 흡수는, 1개의 아민 기 당 1.0몰의 CO₂이다. 반응된 CO₂의 양이 거의 한계치라는 사실은 또한, 생성물이 카보네이트 형태보다는 주로 바이카보네이트로 존재함을 나타낸다(이론적인 흡수 한계치 = 1개의 아민 기 당 0.5몰의 CO₂). 겉보기 92% 담지량은, 아민 중 8%가 미반응된 상태로 남아 있다는 점, 또는 아민 중 16%가 일가 바이카보네이트 중보다는 2가 카보네이트와 회합된 암모늄 기입을 나타낸다.

[0089] 규칙적인 친핵성 1급 및 2급 아민, 예를 들어 모노에탄올아민(MEA) 및 N-메틸아미노에탄올(MAE)과는 다르게, 입체장애형 2급 아민 MAMP는 CO₂와 카바메이트 반응 생성물을 형성하지 않고, 직접 바이카보네이트/카보네이트 종을 형성한다. 이러한 반응 기작은, 매우 긴 반응 상수에 의해 특징화되고, 3급 아민, 예를 들어 다이메틸아미노에탄올(DMAE) 또는 트라이에탄올아민(TEA)에 대해 공지되어 있다. 3급 또는 심한 입체장애형 아민과 CO₂의 직접적인 바이카보네이트 형성을 위한 반응 상수는 10 내지 100배 낮다.

[0090] **실시예 2**

[0091] MEA와의 CO₂ 반응 기작(비교예)

[0092] 1급 아민인 모노-에탄올-아민(MEA)은, 수용액에서 빠른 CO₂ 반응속도를 갖는 화합물의 예로서 연구되었다. 이러한 화합물은, 반응속도가 유사하기 때문에, CO₂/H₂S의 반응속도-기초한 분리에 적합한 것으로 보이지 않을 것이다.

[0093] 도 4는, 30°C에서 CO₂의 첨가 전 및 후에, H₂O 내 3몰의 용액으로서 모노-에탄올-아민의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다. MEA 순도는, MEA의 2개의 탄소를 나타내는 것으로, 63.34 및 42.88ppm에서의 2개의 ¹³C 공명으로 확인

되었다.

[0094] 30℃에서 CO₂가 아민 용액에 도입됨에 따라, 하나의 피크가 약 165ppm에서의 카보닐 영역에서 보이는데, 이것은 카바메이트 종의 초기 형성에 해당된다(도 5a). 반응 시간이 증가함에 따라(그래프의 바닥부로부터 상부로 증가), 이러한 반응 생성물이 계속 성장하고, 1개의 아민 당 약 0.5개의 CO₂기인 CO₂ 담지량에서 최대치에 도달하였고, 이 시점에서, 이것은, 제 2 단일항 공명이 160.8ppm에서 보이고 더 커짐에 따라, 감소하기 시작한다(도 5a). 아민 분자의 주쇄 탄소는, 도 5의 바닥부에서 보이는 바와 같이, ¹³C NMR 스펙트럼에서 관련 이동 및 분열을 보여준다. 2개의 피크들은, 입체장애형 아민에 대해 관찰한 바와 같이, 업필드로 이동하고, 2개의 피크 클러스터로 분열되며: 이것은, 카바메이트 C=O 피크를 반응하고, 단일항은 (바이)카보네이트와 관련된 -CH₂NH₃⁺를 나타낸다. 카바메이트 및 암모늄 (바이)카보네이트 생성물의 마지막으로 배당된 ¹³C NMR 스펙트럼이 도 4b에 도시되어 있다.

[0095] 도 6은, CO₂가 MEA 시스템을 통해 버블링됨에 따른, 시간에 대한 아민 기 당 포획된 CO₂(바이카보네이트/카보네이트 ¹³C NMR 공명의 적분치에 의해 정량화됨)의 비의 그래프를 도시한다. 약 40분의 버블링 이후에, 용액 내 모든 아민이 CO₂와 반응하여, 카바메이트 종을 형성하였다. 이것은 용액 pH의 약 8까지의 상당한 변화를 야기하였다(본원에서 도시하지 않음). 그다음, 카바메이트 종은 서서히 바이카바메이트로 변형되었다.

[0096] MAMP를 사용하여, 용액은, 180분 이후에 거의 포화되었는데(도 3), 상기 180분은 MEA의 포화보다 거의 5배 긴 것이다. CO₂와 다양한 아민 사이의 0차수 반응속도는 또한 정지 유동 반응속도 기법(stopped flow kinetic technique)에 의해서도 측정되었다. 덜 입체장애된 아민, 예를 들어 2-아미노-2-메틸-프로판올(AMP)인 경우, 반응속도는 90초⁻¹였고, 이는 MEA(1305초⁻¹)보다 15배 느렸다. 심한 입체장애형 아민, 예를 들어 MAMP의 반응속도는, 3급 아민에 의한 직접적인 바이카보네이트 형성의 경우에 전형적인, 10 내지 20초⁻¹의 범위로, 심지어 틀림없이 느렸다.

[0097] **실시예 3**

[0098] 하기 입체장애형 아민은 산성 가스에 대한 그의 흡수 특징에 대해 테스트하였다:

[0099] MAMP: 2-N-메틸아미노-2-메틸-프로판-1-올

[0100] EETB: 에톡시에탄올-t-부틸아민

[0101] MEEETB: 메톡시에톡시에톡시에탄올-3급 부틸아민, 또는 t-부틸아미노-에톡시에톡시에틸 메틸 에터

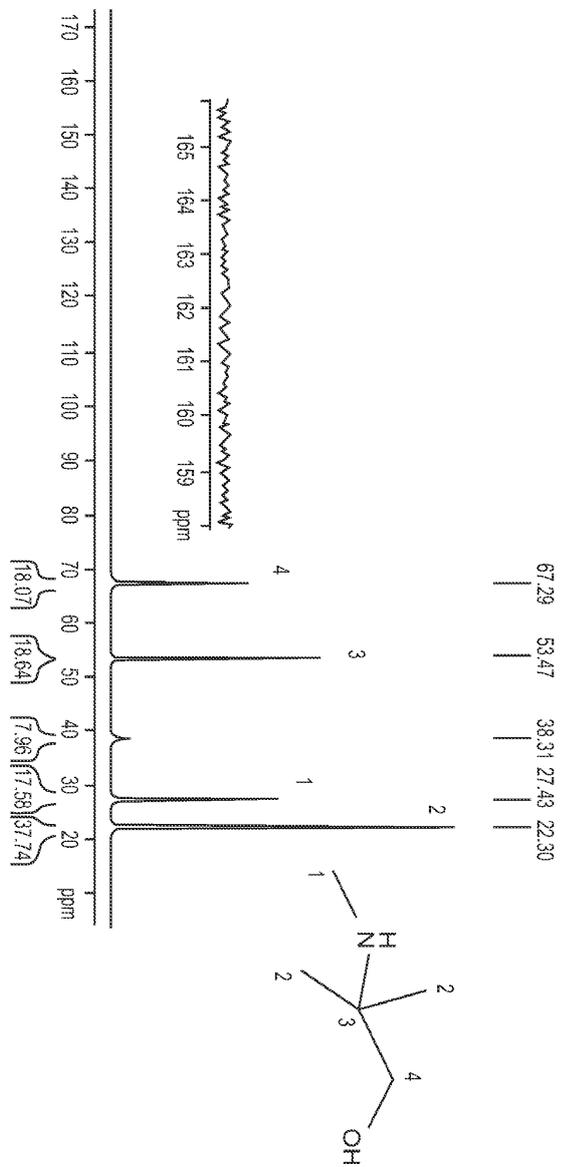
[0102] DEG TB/DEG(TB)₂ 블렌드: 비스-DEG TB(비스-(t-부틸아미노)-DEG)와의 다이에틸렌 글리콜-t-부틸아민 혼합물.

[0103] 10% v/v CO₂, 1% H₂S, 나머지 N₂를 함유하는 가스 혼합물을, 40℃(흡수제 및 가스), 138kPag(20psig)에서 600 mL/분의 가스 유속으로, 교반된 2.17몰 아민 수용액을 통해 버블링함으로써 연구하였다. 가스는, 용매의 표면 바로 밑(8mm)에 잠긴 배출구를 갖는 침지 튜브로 용매 용액에 도입하였다. 이러한 파라미터들은, 테스트 용액에 안정하고 반복가능한 데이터를 제공하는 것으로 발견되었다. 테스트 가스는, 테스트 셀에 도입되기 이전에 물-포화된다. 가변적인 속도 패들 혼합기는, 제어된 속도로 침지 튜브를 지나 용매를 순환시킨다. 상기 셀은 대기압에서 수행되었다. 상기 셀로부터 배기된 가스는 수집 용기를 통과하고, 여기서 시료채취하고, 가스텍(GASTEC, 상표) 스테인 튜브를 사용하여 H₂S 및 CO₂ 농도를 분석하였다(열량 정량화).

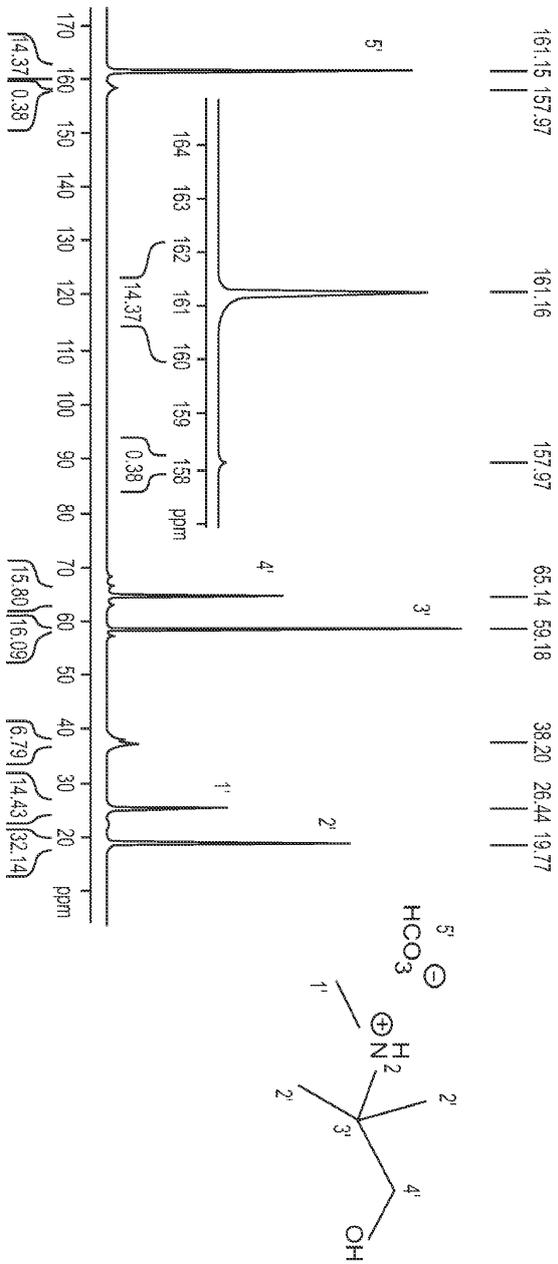
[0104] 용액의 선택도는, 공급물 가스 내 H₂S 및 CO₂에 대한 흡수된 H₂S 및 CO₂의 비(몰/몰)로서 계산되었다. 도 7은, MAMP가 에터아민(EETB, MEEETB 및 TEGTB/TEG(TB)₂ 혼합물과 같이 H₂S에 대해 선택적이지 않지만, MAMP는, 테스트된 넓은 범위의 가스 담지량에 걸쳐서 담지량에 따라 선형인 선택도를 유지한다. 선택도는 EETB(에톡시에탄올-t-부틸아민) 정도로 높지 않지만, 이것은 또한 담지량에 따른 선형 선택도를 나타내고, MAMP의 낮은 분자량은, 에터아민에 비해 낮은 분자량의 측면에서 큰 규모의 장점을 우리에게 제공한다. 유닛 내에서 순환 흡수제 액체 및 가스의 유속이 좁은 범위로 유지될 필요가 없어서, 속도 변화가 보다 용이하게 수용됨을 허용하기 때문에, 선형성은 유리한 특성이다. 추가로, MAMP의 선택도는, 확장된 범위의 담지량에 걸쳐서 상업적인 흡수제, MDEA보다 크다.

도면

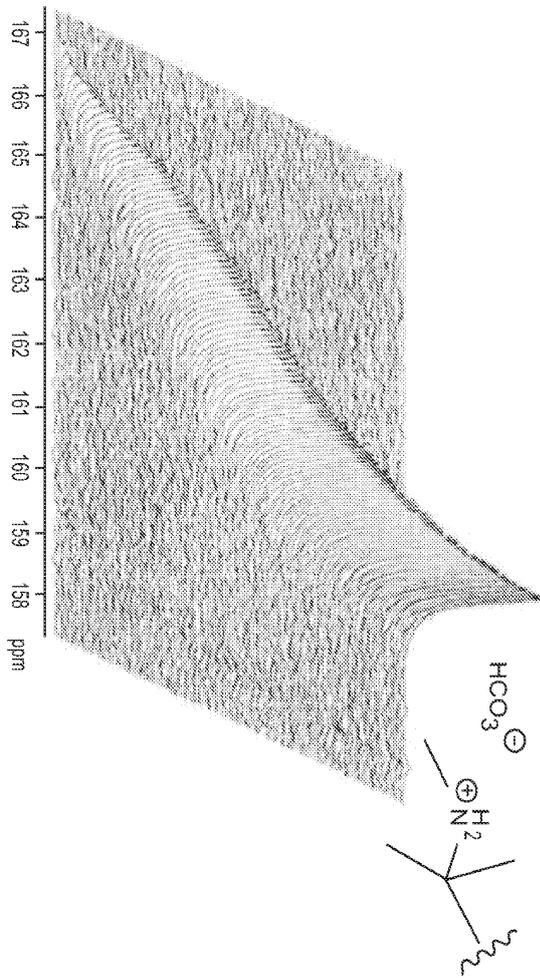
도면1a



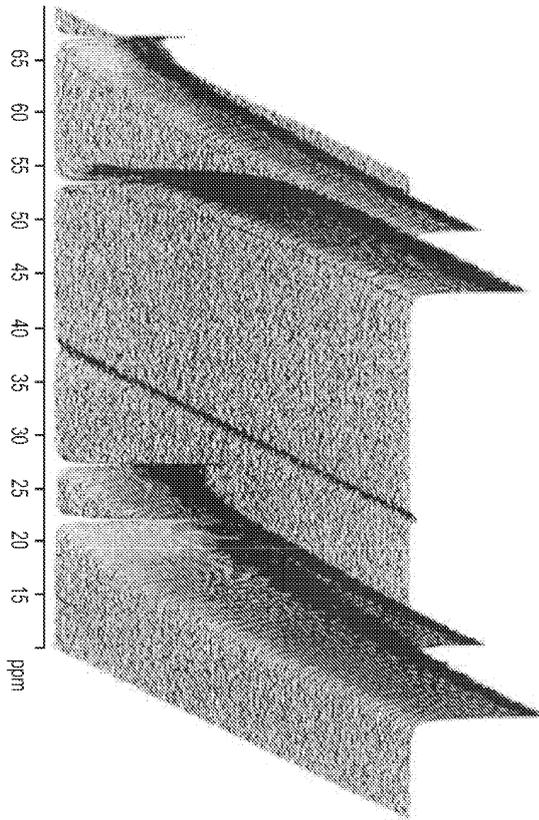
도면1b



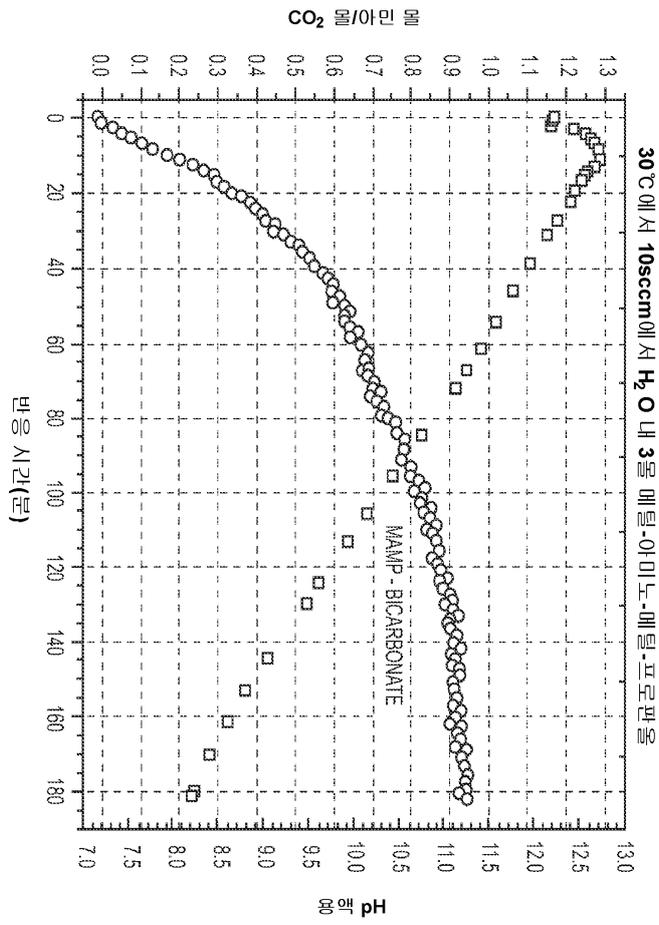
도면2a



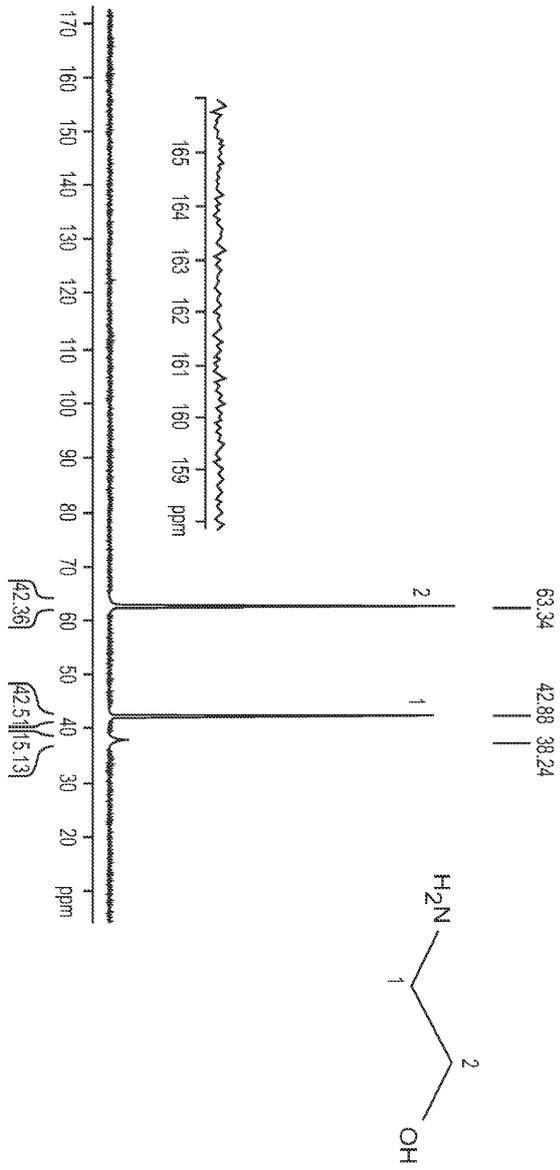
도면2b



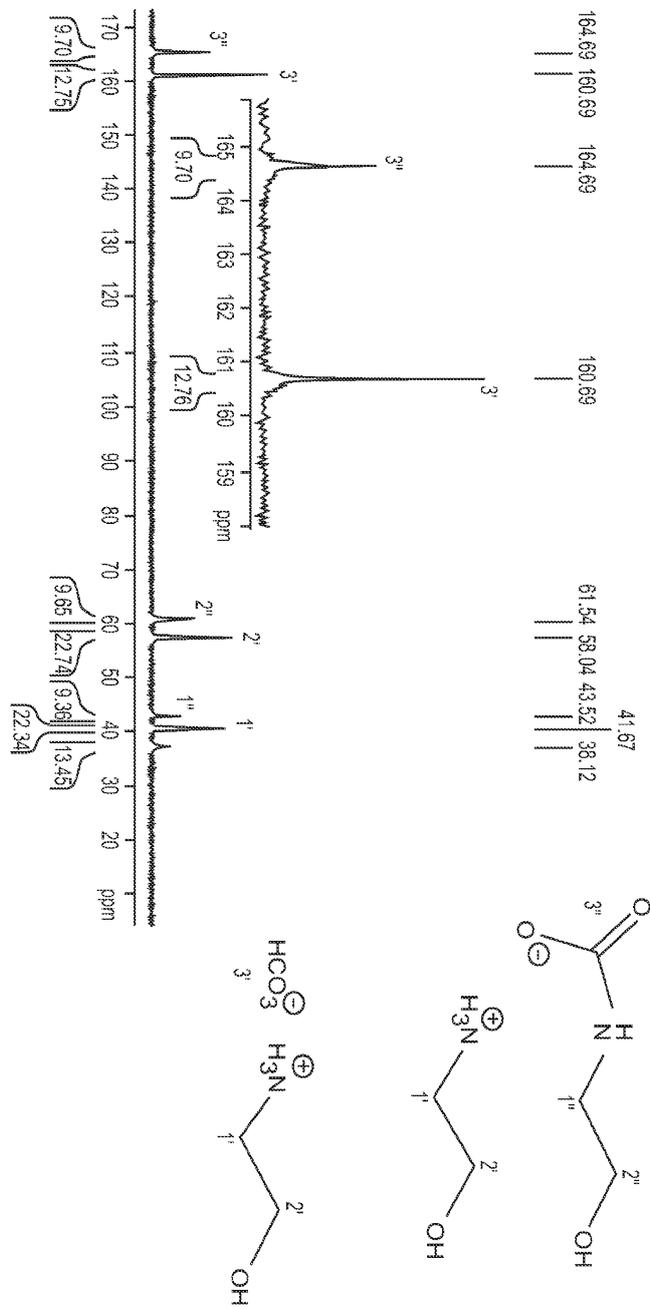
도면3



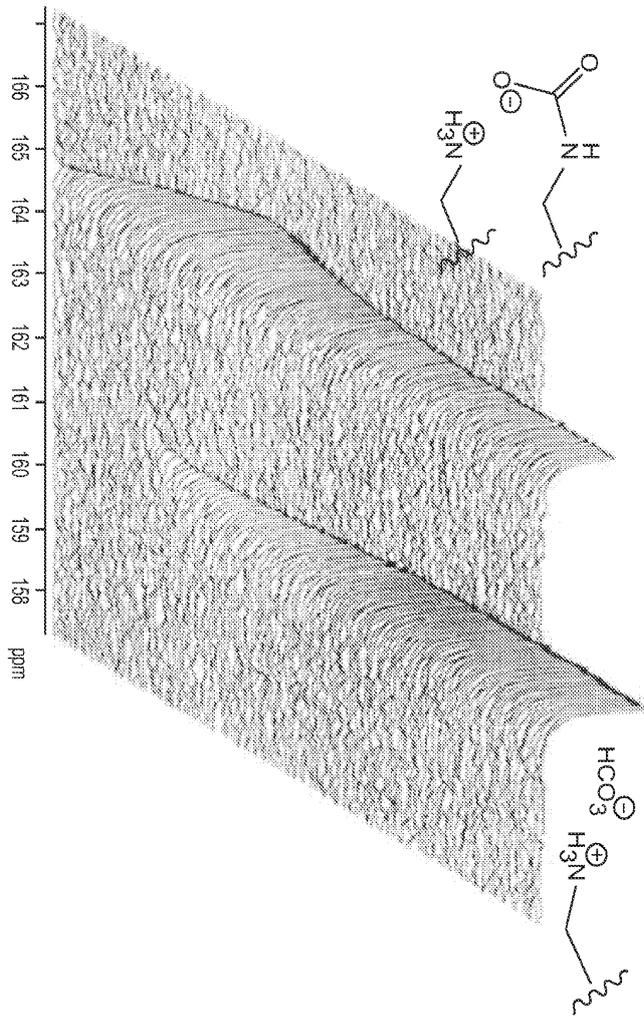
도면4a



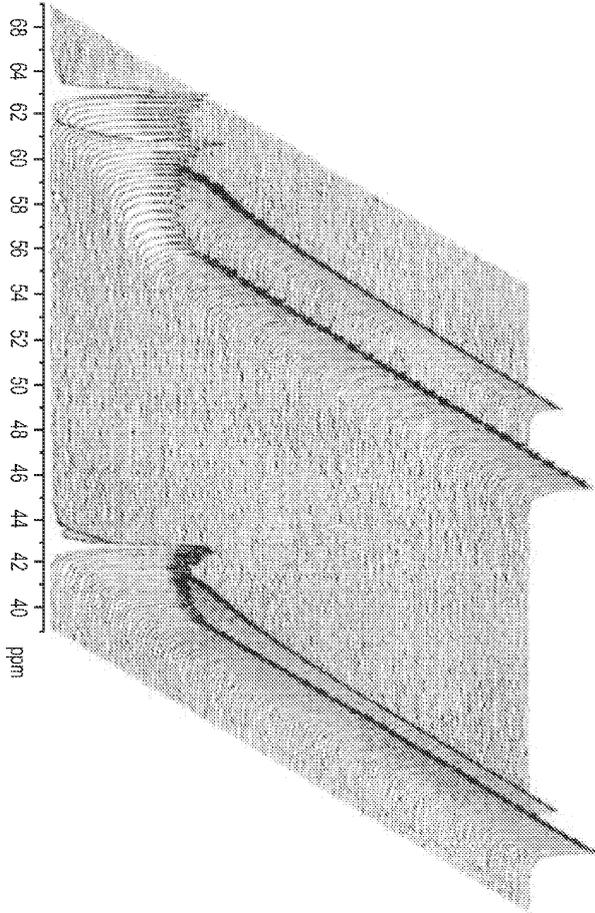
도면4b



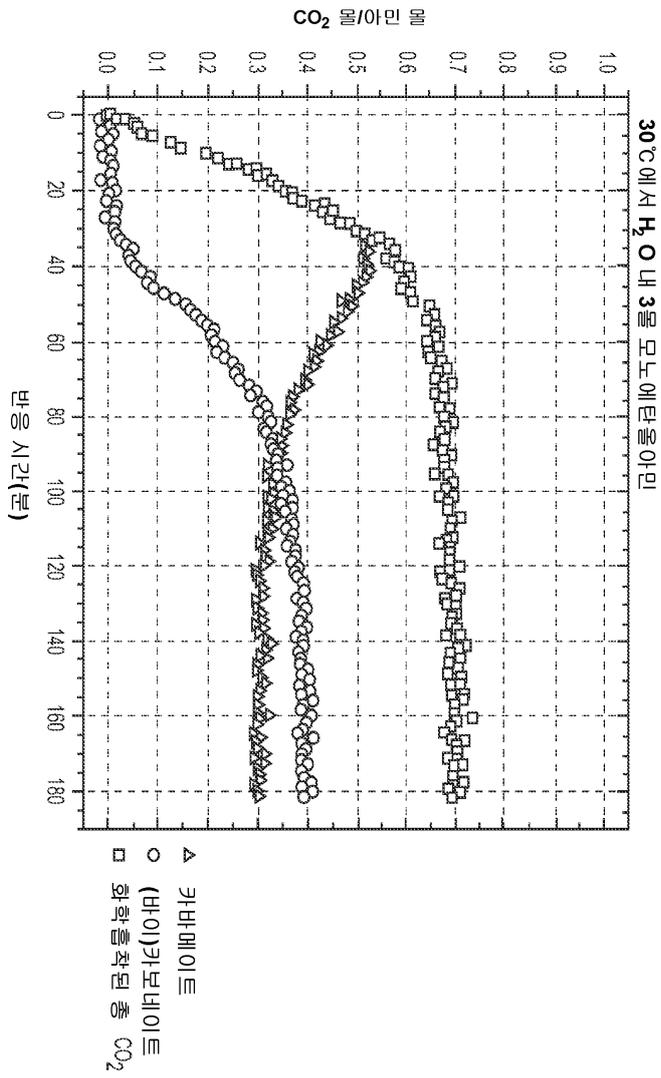
도면5a



도면5b



도면6



도면7

